

# 博士学位論文審査要旨

2021年1月16日

論文題目： 固体高分子形燃料電池用高活性・高耐久コアシェル触媒の新規合成法に関する研究

学位申請者： 青木 直也

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査： 理工学研究科 教授 森 康維

副査： 産業技術総合研究所エネルギー・環境領域電池技術研究部門  
研究部門長 安田 和明

要 旨：

近年、CO<sub>2</sub>排出削減が世界各国の喫緊の課題として認識されており、燃料電池自動車(FCV)に代表されるゼロエミッション車への期待が高まっている。FCV の普及を妨げる要因として、触媒として用いる白金(Pt)によるコスト問題があり、Pt 触媒の活性を向上させ、その使用量を大幅削減することが必要とされている。Pt 単原子層シェルを用いるコアシェル触媒は Pt 利用率を大幅に向上させることができる。特に Pd コアを用いる Pt/Pd/C 触媒は、Pd コアの電子的影響により Pt シェルの触媒活性を向上させることができ、白金使用量を飛躍的に低減可能な触媒として期待されている。しかし、Pt シェル形成時に精密な電位制御を必要とする従来の Cu アンダーポテンシャル析出(Cu-UPD)/Pt 置換法で合成可能な触媒量は、実際の FCV 製造に必要な量とはかけ離れており、Pt/Pd/C 触媒の実用化を妨げる一因となっている。本論文では、高活性かつ高耐久性の白金コアシェル触媒の実用化を目指して、その量産合成プロセスおよび高活性化前処理法を開発することを目的としている。

第2章では Pt コアシェル触媒の製造に必要な Pt シェル形成法として、外部から正確な電位制御を必要としない改良型 Cu アンダーポテンシャル析出/Pt 置換法を開発した。そして、得られたコアシェル触媒は電位サイクルによって飛躍的に面積比活性が向上する特異な現象を見いだしている。

第3章では、この特異な活性向上現象を利用し、電気化学的高活性化法を開発し、さらに、この電気化学的方法を化学的に模擬することによって、大量生産に対応可能な H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> および Cu-O<sub>2</sub> 化学的高活性化法に展開し、活性・耐久性に及ぼす影響を明らかにしている。

第4章では第2章で開発した改良型 Cu アンダーポテンシャル析出/Pt 置換法の問題点を克服する方法として、新たに直接置換反応法を開発し、得られた触媒の活性および耐久性を評価した。直接置換反応法では、簡便な方法であるにもかかわらず、従来法よりも均一な Pt シェルが形成され、かつ Pt シェルの被覆性も高いため質量活性および耐久性が向上することを明らかにした。さらに得られた触媒を用いた単セルで発電性能を評価し、標準 Pt/C 触媒の 2.4 倍の質量活性を有することを実証した。

第5章では、第1章での本研究の目的に対し、第2章～第4章で得られた結果および考察をまとめ、さらに今後の FCV 用高活性触媒の開発、実用化に向けた展望を述べた。

以上、本論文では高活性かつ高耐久性の白金コアシェル触媒の実用化を目指して、その量産合成プロセスおよび高活性化前処理法を開発しており、これらの成果は FCV の低コスト化、高性能化に資するものである。また、FCV の普及とそれに伴う環境、エネルギー問題の解決に寄与することが期待される。よって、本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を

有するものと認められる。

## 学力確認結果の要旨

2021年1月16日

論文題目： 固体高分子形燃料電池用高活性・高耐久コアシェル触媒の新規合成法に関する研究

学位申請者： 青木 直也

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査： 理工学研究科 教授 森 康維

副査： 産業技術総合研究所エネルギー・環境領域電池技術研究部門  
研究部門長 安田 和明

要 旨：

本学位申請者は、2013年4月より本学大学院理工学研究科博士課程後期課程に3年間在籍した後、石福金属興業（株）で引き続き研究開発を行っている。本論文の主たる内容は、*Electrochimica Acta*、*Electrocatalysis*、*Journal of The Electrochemical Society*に掲載され、十分な評価を受けている。2021年1月16日午後1時30分より約1時間30分にわたり学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により、十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を確認できた。また、本学位申請者は、博士後期課程在学中に英語の語学試験に合格し、また英語による論文発表も行っており、十分な語学能力を有すると認められる。

以上のことから、本学位申請者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題目：固体高分子形燃料電池用高活性・高耐久コアシェル触媒の新規合成法に関する研究

氏名：青木直也

## 要旨：

近年日本をはじめとする世界の国々は、温暖化による避けられない気候変動に直面している。世界の平均気温と、大気中の温室効果ガスの一つであり最も排出量の多い CO<sub>2</sub> の濃度は世界平均気温とおおよそ相関が見られることから、この CO<sub>2</sub> 排出量を減らす活動が世界各国の課題として認識されている。日本においては 2018 年に第 5 版に改訂された環境基本計画に基づいて、いくつかの取り組みがなされている。経済セクター別に温室効果ガス排出量を見ると、運輸部門が 2014 年時点で 14% であり、近年の新興国の経済成長を鑑みると今後も増加していくことが見込まれる。これに対して内燃機関の効率化等に加え、電気自動車(EV)や燃料電池自動車(FCV)といったいわゆるゼロエミッション車への期待が高まっている。全世界で進む人口増加と経済成長によって 1 次エネルギーの要求量は今後着実の大幅な増加が予想され、現状では化石燃料の割合が高いため 1 次エネルギー源の分散化が望まれるが、太陽光等の再生可能エネルギーは気候変動に影響を受ける不安定性を持っている。一方で水素は重量あたりのエネルギー密度が高く、安定した保管、輸送が可能で、電解をはじめ、化学プラントからの副生水素等さまざまな方法で得ることができる。日本は上記の各種課題への一つの回答として水素社会の実現を挙げ、さまざまな取り組みを進めている。そのためには水素を電気エネルギーに変換する燃料電池の普及拡大が不可欠であり、日本では水素燃料電池戦略ロードマップを作成して推進している。このロードマップには普及拡大の数値目標とそれを達成するために解決すべき水素供給、水素利用のセクションごとに課題が挙げられており、その一つにコストがある。燃料電池をコスト高にしている要因の一つに Pt 触媒が必須であることが挙げられる。Pt 単原子層(Mono Layer, ML)シェルのコアシェル触媒は Pt の利用率が原理的に 100% であるため、コアシェル触媒は固体高分子形燃料電池(PEFC)で使用される Pt 触媒中の Pt 使用量を低減できる有望な材料である。特に Pd コア-Pt シェル触媒(Pt/Pd/C 触媒)は、Pd コアの下地効果によって Pt シェルの触媒活性を向上することで Pt 使用量低減が可能である。しかしながら、Pt シェル形成時に精密な電位制御を必要とする従来の Cu アンダーポテンシャル析出(Cu-UPD)/Pt 置換法で供給可能な触媒量は、実際の FCV 製造に必要な量とはかけ離れており、Pt/Pd/C 触媒の実用化を妨げる一因となっている。本研究では、高活性・高耐久性の Pt/Pd/C 触媒の実用化を目指して、その量産合成プロセスを中心に検討を行った。本研究成果は FCV の低コスト化、高性能化に資するものであり、FCV の普及とそれに伴う環境、エネルギー問題の解決に寄与することが期待される。

第 1 章では世界の大气環境問題とその原因について議論し、それを解決するためのさまざまな技術、国の政策について述べた。さまざまな環境技術の中から、地球温暖化の切り札と考えられている水素の利活用を取り上げ、その中で中心的な役割を担う燃料電池に関して、特に FCV 用途に開発が進められている PEFC に関してその作動原理、構成を述べた。また FCV の低コスト化と普及にとって大きな障害となっている技術的課題である空気極(カソード)における白金の使用量低減を目的とした高活性触媒開発に関して概説した。高活性触媒の開発動向として合金化、コアシェル化、露出結晶面制御を挙げ、具体的な研究開発事例を交えてその特徴を述べた。その中で特に期待される Pt/Pd/C コアシェル触媒の開発状況および実用化に向けた課題をまと

め、本研究の背景、目的や意義を述べた。

第2章では Pt/Pd/C 触媒の製造に必要な Pt 単原子シェル形成法として、Cu-UPD/Pt 置換法の原理を応用し、外部から正確な電位制御を必要としない改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発し、この方法で合成された Pt/Pd/C 触媒の特性について述べた。従来の Cu-UPD/Pt 置換法では、数 10 $\mu$ g 程度のバッチサイズであり、実用化を考慮すると圧倒的に生産量が小さく、合成法の大幅な見直しが必要であった。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法は、従来電位制御装置による正確な電位制御を必要とし生産性を下げていた Cu-UPD プロセスについて、Cu/Cu<sup>2+</sup>の平衡電位を適用する化学的手法を採用した。その結果バッチサイズがグラムオーダーに増加した。さらに、この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法にて合成された Pt/Pd/C 触媒は、FCV の出力変動を模擬した耐久試験である電位サイクルによって電気化学的表面積(ECSA)が低下するものの、面積比活性が飛躍的に向上するため、結果として質量活性が向上するという特異的な挙動を示すことを明らかにした。また、この面積比活性の向上は、電位サイクルによって Pd コアの溶出と Pt シェル中の Pt 原子の再配列が起こり、表面の Pt シェルが ORR に適した構造へと変化することが要因であることを TEM-EDX による触媒粒子構造解析、Bi<sup>3+</sup>プローブによる結晶面解析および“その場” X 線吸収分光法(XAS)による Pt-Pt 結合距離解析から明らかにした。

第3章では、第2章で述べた電位サイクル耐久試験後の質量活性向上現象をもとに、Pt/Pd/C 触媒を劣化させずに高活性化が可能な電気化学的前処理方法およびそれを模擬した化学的前処理方法を開発した。新たに開発された電気化学的前処理プロトコルは、Pt 原子の再配列を引き起こすための Pd の溶出促進を電位の保持時間延長にて、ECSA 低下の抑制を電位サイクル数の低減によって構成されている。このプロトコルによって電位サイクル中の ECSA 減少を抑制するとともに、第2章で示されたような高い面積比活性が得られる Pt シェル構造を与えられるため、結果として高い質量活性が得られることを明らかにした。しかし、電気化学的前処理は第2章でも述べた通り、バッチあたりに得られる触媒量がマイクログラムオーダーと小さく、生産性が低い。そこでさらに検討を進め、この電気化学的前処理方法で実施している酸化還元の繰り返し処理を化学的に模擬することによって、大量生産が可能な H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> および Cu-O<sub>2</sub> 処理方法を開発した。これらの化学的前処理方法において、酸化は O<sub>2</sub> を液中に吹き込み、溶存した O<sub>2</sub> の平衡電位を印加することで、還元は H<sub>2</sub> または Cu の平衡電位をそれぞれ印加することを可能にした。H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理で合成した場合、Cu-O<sub>2</sub> 処理で合成する場合よりも活性が低い傾向があり、これは還元時に Pt 表面に H<sub>2</sub> が吸着して再配列を阻害するためと推測した。一方で生産プロセスへの適用時に Cu-O<sub>2</sub> 処理は大量の Cu 廃棄物と Cu 含有廃液が排出され環境負荷が高く、また H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理は各種合成条件の検討で活性向上の可能性もあることも考慮する必要がある。両前処理法はともに有用であるが、それぞれメリットデメリットがあり、適用する燃料電池システムに要求される性能に応じて展開する必要がある。

第4章では改良型 Cu-UPD/Pt 置換法に代わって、非常に簡便で、さらに工業的な大量生産法として優れた Pt 単原子シェル形成法として、直接置換反応(DDR)法を開発し、その活性および耐久性を評価した。DDR 法は Pt と Pd の酸化還元電位の違いによって、Pd コア最表面にメタル Pt が置換めつき析出してコアシェル触媒を合成する方法である。具体的には、Pd/C を反応溶液中に分散させ、Pt シェルの原料である Pt 化合物を投入するだけの簡便な方法であるにもかかわらず、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法よりも均一な Pt シェルが形成され、かつ Pt シェルの被覆性も高いため質量活性が向上した。しかしながら DDR によって溶出した Pd イオンが再析出し、粗大粒子を形成するという問題も見いだされた。そこで直接置換の過程で臭化物イオンを加え、粗大粒子形成を抑制し、かつ微細な Pd 粒子を溶解することで質量活性が向上し、さらに、電位

サイクル耐久試験後の ECSA 残存率が 33%から 59%に上昇して耐久性向上にも寄与することを明らかにした。耐久性向上についてはコアシェル触媒の平均粒子サイズが増加したことによると推定している。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒についても第 3 章で開発した H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理を行っている。H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理前後の Pt 酸化状態の電位依存性を“その場”電位依存 X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)にて測定したところ、H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理後では電位が高くなるにつれて Pt の酸化度が高まるが、その程度が H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理なしよりも抑制されており、Pt が金属状態で維持されることがわかった。この結果は H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 処理による活性向上および耐久性向上をバルク評価で明らかにしたものと見える。さらに、臭化物イオン共存下の DDR 法で合成され、H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 化学処理法で処理された Pt/Pd/C 触媒の単セルで発電性能を評価し、標準 Pt/C 触媒の 2.4 倍の質量活性を有することを明らかにした。この発電性能向上によって、同等性能の燃料電池セルに必要な Pt 量が 59% 低減できる可能性を有していることがわかった。

第 5 章では、第 1 章での本研究の目的に対し、第 2 章～第 4 章で得られた結果および考察をまとめ、さらに今後の FCV 用高活性触媒の開発、実用化に向けた展望を述べた。